Untersuchungen über Zustand und Grösse der Oberflächen von Eisen(III)-oxyd und Nickel(II)-oxyd und ihrer Veränderungen bei der Sinterung und Reduktion

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Kennziffer D 30

vorgelegt von
Kurt R u t h s

Frankfurt am Main 1954

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Zusammenfassung:

1. Adsorptions- und Desorptionsversuche an einem metallischen Eisenkatalysator im unteren und mittleren Druckbereich mit Benzoldampf haben gezeigt, dass die Adsorptionsisotherme bis zu einem Verhältnis von $p/p_o = 0,25$ reversibel verläuft. In diesem Druckbereich ist daher noch nicht mit Kapillarkondensation zu rechnen und somit die Voraussetzung für eine Oberflächenmessung nach der B.E.T.-Methode gegeben. Die im mittleren Druckbereich ($p/p_o = 0,35$ - $p/p_o = 0,66$) auftretende Hysterese kann mit der Vorstellung von "inkbottle"-Poren erklärt werden.

2. Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche an den Präparaten einer Fe_2O_3-Sinterreihe zeigte sich, dass der Gleichgewichtsdruck am B-Punkt (B-Punktsdruck) unabhängig von der Oberflächengrösse der vermessenen Präparate als eine Art "Stoffkonstante" aufzufassen ist. Dieser B-Punktsdruck ist mit dem Gleichgewichtsdruck an den inaktivsten Stellen der Präparatoberfläche identisch. Die Konstanz der B-Punktsdrucke läßt sich nur durch eine experimentell ermittelte Adsorptionsisotherme erfassen. Eine rechnerische Auswertung der Isothermen nach der B.E.T.-Gleichung ergab hingegen eine Abhängigkeit der B-Punktsdrucke von der Oberflächengrösse. Diese Abhängigkeit der B-Punktsdrucke ist auf Aktivitätsunterschiede an den von der Gleichung noch erfassten weniger aktiven Stellen der Präparatoberfläche zurückzuführen.

3. Ein Vergleich der Gleichgewichtsdrucke an zwei verschieden aktiven Präparaten bei gleichem, unvollständigem Bedeckungsgrad zeigte unterschiedliche Werte. Hierbei hatte das aktivere Präparat niedrigere Gleichgewichtsdrucke als das inaktive Präparat bei dem gleichen Bedeckungsgrad. Die prozentuale Differenz der Gleichgewichtsdrucke ist bei kleiner Belegungsdichte am grössten und konvergiert bei Annäherung an den B-Punkt gegen Null. Diese Erscheinung läßt sich zur Charakterisierung struktureller Unterschiede von Oberflächen gleicher stofflicher Beschaffenheit ausnutzen.

4. Die mit Stickstoff und Benzol erhaltenen Oberflächenwerte differieren praktisch immer um etwa 25 %. Die Konstanz der Abweichung bei allen Präparaten läßt darauf

schliessen, dass hierfür ein fehlerhafter Zahlenwert für den Platzbedarf des Benzolmoleküls verantwortlich ist. Der aus der Flüssigkeitsdichte errechnete Platzbedarf für das Benzolmolekül von 31 $Å^2$ wurde deshalb auf 41,3 $Å^2$ korrigiert.

5. Es wurden die Adsorptionsisothermen an einem $Fe-Fe_2O_3$- und an einem Fe_2O_3-NiO-Gemisch aufgenommen. Die Adsorptionsisothermen dieser Mischungen zeigten den Gleichgewichtsdruck der Komponente mit dem höheren B-Punktsdruck. Die Konzentrationsschwelle, von der ab innerhalb einer solchen Mischung eine bestimmte Komponente mit ihrem Gleichgewichtsdruck in Erscheinung tritt, ist von ihrer Oberflächenentwicklung und von der Grösse der Differenz der B-Punktsdrucke abhängig.

6. Es wurden die Komplikationen diskutiert, die sich bei der B.E.T.-Messung an Mischungen auf Grund der verschiedenen B-Punktsdrucke der Komponenten ergeben können.

7. Zur Charakterisierung der stofflichen Beschaffenheit der Oberfläche im Verlauf der Reduktion eines Fe_2O_3-Präparates wurden die Adsorptionsisothermen an verschieden weit reduzierten Präparaten aufgenommen und die charakteristischen B-Punktsdrucke miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich, daß Fe_3O_4 und metallisches Eisen zufälligerweise denselben B-Punktsdruck besitzen, sodaß infolgedessen eine Aussage über die stoffliche Zusammensetzung der Oberfläche nur in den Anfängen der Reduktion möglich war. Danach besteht der erste Reduktionsschritt in der Ausbildung eines im Durchschnitt nur wenige Ångström dicken Films von Fe_3O_4 auf der gesamten Oberfläche. Aus der Abnahme der spezifischen Oberfläche mit steigendem Reduktionsgrad lassen sich in Verbindung mit röntgenographischen Untersuchungen weitere Einzelheiten über den Reduktionsverlauf feststellen.

8. Eingehender konnte der Verlauf der Reduktion von aktivem NiO zu metallischem Nickel mit Hilfe der Methode der charakteristischen B-Punktsdrucke untersucht werden. Hierbei zeigte sich, dass bis zu verhältnismäßig hohen Reduktionsgraden von etwa 75 % freiem Nickel noch Oxyd auf der Oberfläche vorhanden ist. Zur Unterstützung der B-Punktsdruckmessungen wurden röntgenographische Teilchengrößenbestimmungen durchgeführt, die in guter Übereinstimmung mit den übrigen Meßresultaten stehen.

Lebenslauf:

Am 22. Februar 1927 wurde ich, Kurt Ruths, als Sohn des Kaufmanns Heinrich Ruths und seiner Ehefrau Lisa Ruths, geb. Horter in Frankfurt am Main geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1937 für die Dauer von zwei Jahren in die Falk-Mittelschule ein und wechselte dann in die Liebig-Oberschule über. Von Februar 1943 bis August 1944 war ich als Luftwaffenhelfer eingesetzt. Im September 1944 erhielt ich vor meiner Einberufung zur Wehrmacht den Reifevermerk. Nach Rückkehr aus der Kriegsgefangenschaft im Herbst 1945 besuchte ich einen halbjährigen Abiturkurs für Kriegsteilnehmer und legte am 19. Juni 1946 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1946/47 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Sommersemester 1949 legte ich meine Diplom-Chemiker Vorprüfung und im Wintersemester 1952 meine Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Die Dissertation wurde in den Jahren 1952 - 1954 angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. P. Royen

2. Referent: Prof. Dr. A. Magnus

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 6. 1954
28. 6. 1954

54/33 ...